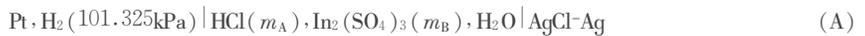


# 稀散金属化合物热力学性质的研究 II: HCl-In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 体系

王琴萍, 吕殿祯, 张 丽, 孙雪丽, 杨家振  
(辽宁大学化学系, 辽宁 沈阳 110036)

**摘要:**在 HCl-In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中, 溶液表现总离子强度恒定为  $I=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 硫酸铟在溶液中的表现离子强度分数恒定为  $y_B=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50$  和  $0.70$  条件下, 应用经典的电动势方法测定无液体接界电池(A)在 278.15~318.15K 温度范围内的电动势:

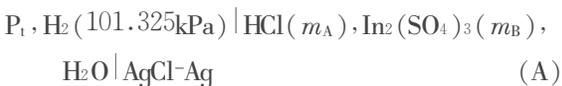


根据测得电池(A)的电动势数据, 考虑到该体系存在硫酸的二级解离, 应用数学迭代方法确定平衡体系氢离子的浓度, 进而确定了混合溶液中 HCl 的活度系数  $\gamma_A$ 。结果表明, HCl 的活度系数服从扩展的 Harned 规则。

**关键词:**活度系数; Harned 规则; 电动势; 离子强度; 硫酸铟

**中图分类号:** O646.23 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-858X(2003)01-0014-07

稀散金属化合物以其特有的性质在国防军工等高科技领域具有重要的用途, 由于稀散金属产量小, 价格昂贵, 对稀散金属及其化合物的热力学性质的研究报道很少。硫酸铟是重要的稀散金属化合物。应用标准氢电极和银-氯化银电极组成无液接电池研究盐酸和硫酸铟体系尚未见报道。本文续前报<sup>[1]</sup>在 HCl-In<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O 体系中, 恒定溶液表现总离子强度  $I=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ , 硫酸铟在溶液中的表现离子强度分数  $y_B=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50$  和  $0.70$  的条件下, 应用经典的电动势方法测定无液体接界电池(A)在 278.15~318.15K 温度范围内的电动势:



根据测得电池(A)的电动势数据, 考虑到该体系存在硫酸的二级解离, 应用数学迭代方法确定平衡体系氢离子的浓度, 进而确定了混合

溶液中 HCl 的活度系数  $\gamma_A$ 。结果表明, 在溶液中表现总离子强度保持恒定, HCl 的活度系数服从扩展的 Harned 规则。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂提纯

本实验所有用水都是二次去离子交换水, 后经石英亚沸器蒸馏制得, 在室温下检测其电导率为  $0.9 \times 10^{-4} \sim 1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 。硫酸铟为上海试剂一厂生产的光谱纯试剂。盐酸系北京化工一厂生产的优级纯试剂, 经两次恒沸蒸馏收取中间的三分之一馏分, 将提纯后的恒沸盐酸溶液调制成  $3 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  左右的贮液, 应用 AgCl 重量法标定, 5 个平行样品的相对标准偏差  $< 0.03\%$ 。所有的测试液均为重量法新鲜配置, 作了空气浮力校正, 称量偏差均小于  $\pm 0.03\%$ 。

收稿日期: 2002-09-26

基金项目: 辽宁省自然科学基金资助(9810300902)

作者简介: 王琴萍(1946-), 女, 副教授, 主要从事化工热力学教学和研究。

## 1.2 电池与电极

电池是自行设计的带有 4 重预饱和器的玻璃磨口仪。氢电极根据 Hills 和 Ives<sup>[2]</sup> 建议,在铂丝上轻微镀上一层铂黑。沈阳化工公司生产的高纯电解氢经脱氧器后作为氢电极的氢气源,电池浸在恒温水浴中,水浴温度波动范围在  $\pm 0.02\text{K}$ 。

银-氯化银电极是热解-电解型<sup>[3]</sup>。在充满氮气的手套箱内,用沸腾后的水分别溶解  $\text{AgNO}_3$  和  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ,制备高纯氧化银,制得的高纯氧化银加入少量亚沸水调成糊状,涂敷在电极基底螺旋状的铂丝上,在室温下放置 10min

转入马福炉中,慢慢升温在  $95^\circ\text{C}$  下干燥 0.5h,在  $450^\circ\text{C}$  下干燥半小时使氧化银分解,待自然冷却后取出,重复上述操作,直到电极底部银球表面没有龟裂为止。制成的电极骨架在  $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  盐酸中电解,使 15%~20% 的银转化为氯化银。电解制成的电极在  $0.1\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$  的盐酸溶液中熟化一周,测得偏电势  $< \pm 0.04\text{mV}$ 。应用 Bates 方法测定银-氯化银电极在不同温度时纯水中的标准电极电势  $E_m^\ominus$ ,以质量摩尔浓度为标度的标准电极电势列入表 1。

从表 1 中可见,本实验所用的银-氯化银电极的标准电极电势与文献值的实验误差范围一致。

表 1 不同温度下 Ag-AgCl 电极在纯水中的标准电极电势

Table 1 The standard electrode potentials of Ag-AgCl in pure water at different temperatures

$T/\text{K}$	278.15	288.15	298.15	308.15	318.15
$E_m^\ominus/\text{V}(\text{exp})$	0.23422	0.22864	0.22235	0.21549	0.20833
$E_m^\ominus/\text{V}(\text{lit})^{[4]}$	0.23410	0.22857	0.22238	0.21566	0.20836

$E_m^\ominus$ : standard electrode potentials of molality

exp, lit: value of experimental and reference, respectively

## 1.3 实验测定步骤

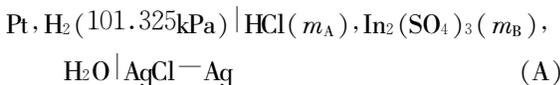
测试液在通氢气约 2~3h 后,用经 BC-3 型标准电池校准的 UJ-25 型电位差计测量,上海电表厂生产的 AC-15/5 型直流复反射式检流计检测电流零点。电池平衡判据:在 1h 内 4 次读数偏差在  $\pm 0.05\text{mV}$  内,每种测试液测定的温度顺序为 298.15、278.15、288.15、298.15、308.15、318.15、298.15K,3 次 298.15K 的电动势读数偏差在  $\pm 0.15\text{mV}$  之内,同时测定的 4 个电池的电动势的相对偏差在  $\pm 0.1\text{mV}$  之内,大气压力用沈阳标准局校正的气压计测量,并作了温度、纬度和高度的校正,将所有测得的电动势读数都校正到氢气的分压为标准压力 101325Pa 的数值。

实验的其他细节见文献[1]。

## 2 结果和讨论

### 2.1 电池(A)电动势的测定

在  $\text{HCl-In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$  体系中,恒定溶液总离子强度  $I = 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,硫酸铟在溶液中的离子强度分数  $y_B = 0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50$  和  $0.70$  的条件下,测定无体液接界电池(A)在 278.15~318.15K 温度范围内的电动势:



测得的结果列入表 2,其中每一个数值都是 4 个电池电动势的平均值。

### 2.2 混合电解质溶液中 HCl 的平均离子活度系数

在  $\text{HCl-In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$  体系中,溶液中总离子强度  $I = m_A + 15m_B$ ,  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  的离子强度分数  $y_B$  由下式表示:

$$y_B = 15m_B / (m_A + 15m_B) \quad (1)$$

其中  $m_A$  和  $m_B$  分别是 HCl 和  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  质量摩尔浓度, 且  $y_B = I_B/I$ ,  $I_B$  是  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  的离子强度, 同理, HCl 的离子强度分数  $y_A$  为:

$$y_A = m_A / (m_A + 15m_B) \quad (2)$$

根据电池反应, 则有:

$$E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln(a_{\text{H}^+}^2 a_{\text{Cl}^-}^{-2}) \quad (3)$$

令  $k = RT \ln 10 / F$ , (3) 式整理化为:

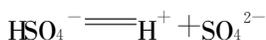
表 2 不同温度下 HCl- $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  体系电池(A)的电动势( $E/V$ )

Table 2 Emf of cell with the system of HCl- $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ - $\text{H}_2\text{O}$  at different temperatures

$y_B$	0.2	Total	Ionic strength	$I/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	1.0	1.5
		0.4	0.6	0.8		
278.15K						
0.00	0.32182	0.29036	0.26988	0.25488	0.24210	0.21738
0.10	0.32918	0.29625	0.27630	0.26132	0.24932	0.22513
0.20	0.33700	0.30337	0.28369	0.26910	0.25683	0.23374
0.30	0.34294	0.31086	0.29225	0.27741	0.26620	0.24325
0.50	0.36177	0.33318	0.31390	0.30073	0.28981	0.26763
0.70	0.39096	0.36196	0.34826	0.33555	0.32514	0.30530
288.15K						
0.00	0.31973	0.28690	0.26635	0.25061	0.23782	0.21221
0.10	0.32736	0.29368	0.27264	0.25750	0.24487	0.22005
0.20	0.33519	0.30040	0.28031	0.26540	0.25300	0.22831
0.30	0.34139	0.30868	0.28905	0.27423	0.26249	0.23902
0.50	0.36146	0.33168	0.31195	0.29823	0.28690	0.26441
0.70	0.39288	0.36225	0.34803	0.33500	0.32421	0.30393
298.15K						
0.00	0.31705	0.28384	0.26237	0.24619	0.23254	0.20640
0.10	0.32485	0.29025	0.26895	0.25330	0.24005	0.21465
0.20	0.33308	0.29716	0.27678	0.26131	0.24818	0.22398
0.30	0.33978	0.30606	0.28522	0.27025	0.25828	0.23416
0.50	0.36044	0.32964	0.30935	0.29520	0.28375	0.26029
0.70	0.39328	0.36171	0.34720	0.33354	0.32266	0.30109
308.15K						
0.00	0.31390	0.27972	0.25733	0.24086	0.22726	0.20042
0.10	0.32248	0.28620	0.26379	0.24830	0.23498	0.20880
0.20	0.33019	0.29375	0.27258	0.25653	0.24338	0.21849
0.30	0.33708	0.30243	0.28154	0.26601	0.25360	0.22877
0.50	0.35895	0.32719	0.30614	0.29176	0.28026	0.25565
0.70	0.39322	0.36093	0.34605	0.33228	0.32066	0.29865
318.15K						
0.00	0.31027	0.27520	0.25227	0.23532	0.22135	0.19388
0.10	0.31858	0.28189	0.25876	0.24293	0.22923	0.20242
0.20	0.32675	0.28980	0.26798	0.25153	0.23784	0.21276
0.30	0.33449	0.29853	0.27727	0.26136	0.24836	0.22296
0.50	0.35789	0.32406	0.30268	0.28793	0.27580	0.25052
0.70	0.39244	0.35946	0.34460	0.33055	0.31821	0.29560

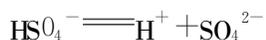
$$E = E^0 - k \log m(\text{H}^+) - k \log m(\text{Cl}^-) - 2k \log \gamma_{\pm} \quad (4)$$

式中  $E$  为实验测定值,  $E^0$  为电池的标准电动势, 该体系中硫酸铟的浓度很低, 不考虑铟离子缔合作用;  $m(\text{Cl}^-)$  为体系中盐酸的浓度  $m_A$ 。由于体系中有  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  存在, 则有下列平衡:



$m(\text{H}^+) \neq m_A$ , 应用数学迭代方法确定平衡时氢离子的浓度。

设平衡时各物质相应浓度依次为  $m_1$ 、 $m_H$  和  $m_2$ , 即



$$K_2 = \frac{m_2 \cdot \gamma_2 m_H \cdot \gamma_H}{m_1 \cdot \gamma_1} \quad (5)$$

$$3m_B = m_2 + m_1 \quad (6)$$

$$m_H = m_A - m_1 \quad (7)$$

$K_2$  为硫酸二级解离平衡常数, 其与热力学温度的关系式为<sup>[4]</sup>

$$\ln K_2 = -14.0321 + 2825.2/T \quad (8)$$

$m_A$  和  $m_B$  是体系中  $\text{HCl}$  和  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  的初始质量摩尔浓度,  $\gamma_1$ 、 $\gamma_2$  和  $\gamma_H$  分别是  $\text{HSO}_4^-$  离子、 $\text{SO}_4^{2-}$  离子和  $\text{H}^+$  离子的活度系数, 单个的离子活度系数可以根据下式计算

$$\log \gamma_i = -AZ_i^2 I^{1/2} / (1 + a_B I^{1/2}) \quad (9)$$

式中  $I$  为体系的表观总离子强度, 根据 Güntelberg<sup>[5]</sup> 公式, 讨论水溶液时取值  $a_B = 1$ , 迭代自洽消除误差,  $A$  为 Debye-Hückel 常数

$$A = 1.8246 \times 10^6 / (DT)^{3/2} \quad (10)$$

式中  $D$  为水的介电常数<sup>[6]</sup>。根据表观总离子强度  $I$ , 应用下式

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i Z_i^2 \quad (11)$$

计算有效离子强度, 重复上面计算。判断平衡氢离子浓度迭代结束依据是:

$$\Delta m_H = m_{H(i+1)} - m_{H(i)} \leq 10^{-3} \quad (12)$$

将平衡氢离子浓度代入(4)式计算该体系中  $\text{HCl}$  的活度系数, 结果列入表 3。

表 3 不同温度下  $\text{HCl-In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$  体系  $\text{HCl}$  的活度系数( $\log \gamma_A$ )

Table 3 The activity coefficients of  $\text{HCl}$  in the system of  $\text{HCl-In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$  at different temperatures

$\gamma_B$	$I=0.2$	Total	Ionic strength	$I/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$		
		$I=0.4$	$I=0.6$	$I=0.8$	$I=1.0$	$I=1.5$
			278.15K			
0.00	-0.09468	-0.11069	-0.10111	-0.09019	-0.07130	-0.02350
0.10	-0.11208	-0.11456	-0.10955	-0.09897	-0.08721	-0.04384
0.20	-0.12788	-0.12342	-0.12103	-0.11360	-0.09907	-0.06563
0.30	-0.11899	-0.12809	-0.13493	-0.12476	-0.11986	-0.08762
0.50	-0.13114	-0.16903	-0.16851	-0.17299	-0.16980	-0.14323
0.70	-0.15541	-0.18431	-0.23073	-0.23665	-0.23638	-0.22764
			288.15K			
0.00	-0.09766	-0.11158	-0.10782	-0.09515	-0.08019	-0.03238
0.10	-0.11478	-0.12111	-0.11287	-0.10562	-0.09214	-0.05089
0.20	-0.12775	-0.12383	-0.12411	-0.11851	-0.10674	-0.06664
0.30	-0.11821	-0.13247	-0.13635	-0.13110	-0.12516	-0.09612
0.50	-0.13224	-0.16999	-0.17178	-0.17579	-0.17258	-0.15053
0.70	-0.15995	-0.18575	-0.23195	-0.23907	-0.23881	-0.23292
			298.15K			
0.00	-0.10145	-0.12179	-0.11629	-0.10451	-0.08604	-0.04125
0.10	-0.11751	-0.12599	-0.12176	-0.11465	-0.09964	-0.06080
0.20	-0.13119	-0.12804	-0.13183	-0.12591	-0.1164	-0.08296
0.30	-0.12388	-0.13901	-0.13854	-0.13644	-0.13205	-0.10407
0.50	-0.13547	-0.17267	-0.17578	-0.18033	-0.17956	-0.15616
0.70	-0.16200	-0.18612	-0.23412	-0.23989	-0.24219	-0.23143
			308.15K			
0.00	-0.10582	-0.12733	-0.12019	-0.11048	-0.09616	-0.05282
0.10	-0.12592	-0.13019	-0.12274	-0.12125	-0.10932	-0.07107

续表 3:

$y_B$	$I=0.2$	Total	Ionic strength		$I=1.0$	$I=1.5$
		$I=0.4$	$I=0.6$	$I=0.8$		
0.20	-0.13279	-0.13534	-0.13831	-0.13192	-0.12111	-0.09347
0.30	-0.12473	-0.14169	-0.14663	-0.14411	-0.13946	-0.11236
0.50	-0.13863	-0.17684	-0.17953	-0.18627	-0.18835	-0.16220
0.70	-0.16223	-0.18933	-0.23857	-0.24744	-0.24688	-0.23887
318.15K						
0.00	-0.10848	-0.13173	-0.12607	-0.11679	-0.10304	-0.06161
0.10	-0.12408	-0.13447	-0.12709	-0.12690	-0.11539	-0.07889
0.20	-0.13238	-0.14035	-0.14365	-0.13825	-0.12656	-0.10385
0.30	-0.12895	-0.14457	-0.15203	-0.15054	-0.14444	-0.11927
0.50	-0.14775	-0.17806	-0.18378	-0.17417	-0.19159	-0.16665
0.70	-0.15922	-0.18961	-0.24337	-0.25373	-0.25069	-0.24405

$y_B$ : ionic strength fraction of NaCl in the mixture.

### 2.3 Harned 规则

在指定温度和恒定溶液表观总离子强度的条件下,以表 3 中盐酸的活度系数  $\log\gamma_A$  对混合溶液中  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$  的离子强度分数  $y_B$  作线性拟合,如果拟合标准偏差在  $10^{-3}$  数量级,说明在  $\text{HCl-In}_2(\text{SO}_4)_3$  混合电解质溶液中, HCl 的活度系数服从 Harned 规则:

$$\log\gamma_A = \log\gamma_A^0 - a_A y_B \quad (13)$$

拟合结果列列表 4。从拟合标准偏差可见,只有在较低的表现总离子强度时,拟合标准偏差在  $10^{-3}$  数量级,当表现总离子强度高于  $0.6 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  时,拟合标准偏差在  $10^{-2}$  数量级。考察该体系,计算溶液表观总离子强度,硫酸铟是盐酸的 15 倍,尽管该体系硫酸铟的浓度较低(最大

为  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ ),随着表观总离子强度增加,可能存在铟离子和氯离子间的缔合。考虑这种情况,我们在方程(13)中加了二次扩展项再作拟合,拟合得到的  $\alpha_A$ 、 $\beta_A$  以及拟合标准偏差均列列表 4,其中  $\beta_A$  是 HCl 的 Harned 二次作用系数。

$$\log\gamma_A = \log\gamma_A^0 - \alpha_A y_B - \beta_A y_B^2 \quad (14)$$

添加二次项后成为扩展的 Harned 方程。由表 4 可以看出,增加二次项后拟合标准偏差均在  $10^{-3}$  数量级,比直线拟合标准偏差小一个数量级,说明在  $\text{HCl-In}_2(\text{SO}_4)_3$  混合电解质溶液中, HCl 的活度系数服从扩展的 Harned 规则。式中  $\alpha_A$  是 HCl 的 Harned 作用系数,  $\gamma_A^0$  是与混合电解质溶液具有相同总离子强度 HCl 单独存在时 HCl 的活度系数。

表 4  $\text{HCl-In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$  体系中 HCl 的 Harned 作用系数

Table 4 Harned interaction coefficients of HCl for the system of  $\text{HCl-In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$

$I/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$-\log\gamma_A^0(\text{exp})$	$-\log\gamma_A^0(\text{cal})$	$-\alpha_A$	$-\beta_A$	$S_f \times 10^2$
278.15K					
0.2	0.09468	0.10149	0.0729	—	0.7
	0.09468	0.10068	0.0816	0.0124	0.6
0.4	0.11069	0.10380	0.1149	—	0.6
	0.11069	0.10781	0.0716	0.0613	0.5
0.6	0.10111	0.08991	0.1813	—	1.1
	0.10111	0.10280	0.0415	0.1980	0.2
0.8	0.09019	0.07684	0.2089	—	1.1
	0.09019	0.09102	0.0551	0.2179	0.1

续表4:

$I/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$-\log\gamma_A^0(\text{exp})$	$-\log\gamma_A^0(\text{cal})$	$-\alpha_A$	$-\beta_A$	$S_f\times 10^2$
1.0	0.07130	0.06021	0.2346	—	1.0
	0.07130	0.07264	0.0998	0.1908	0.1
1.5	0.02350	0.01270	0.2862	—	1.1
	0.11069	0.02606	0.1414	0.2051	0.2
288.15K					
0.2	0.09766	0.10269	0.0747	—	0.7
	0.09766	0.10416	0.0586	0.0227	0.6
0.4	0.11158	0.10706	0.1124	—	0.6
	0.11158	0.11048	0.0754	0.0524	0.5
0.6	0.10782	0.09471	0.1758	—	1.1
	0.10782	0.10858	0.0254	0.2131	0.1
0.8	0.09515	0.08309	0.2037	—	1.1
	0.09515	0.09661	0.0570	0.2077	0.1
1.0	0.08019	0.06810	0.2261	—	1.0
	0.08019	0.08083	0.0879	0.1956	0.6
1.5	0.03238	0.01957	0.2844	—	1.1
	0.03238	0.03357	0.1326	0.2150	0.2
298.15K					
0.2	0.10145	0.10666	0.0730	—	0.7
	0.10145	0.10729	0.0662	0.0095	0.6
0.4	0.12179	0.11521	0.1013	—	0.6
	0.12179	0.11902	0.0599	0.0585	0.5
0.6	0.11629	0.10330	0.1658	—	1.2
	0.11629	0.11794	0.0067	0.2253	0.2
0.8	0.10451	0.09280	0.1916	—	1.1
	0.10451	0.10613	0.0470	0.2047	0.1
1.0	0.08604	0.07489	0.2231	—	1.0
	0.08604	0.08665	0.0957	0.1805	0.1
1.5	0.04125	0.03584	0.2675	—	1.0
	0.04125	0.04313	0.1523	0.1632	0.2
308.15K					
0.2	0.10582	0.11191	0.0659	—	0.70
	0.10582	0.11305	0.0535	0.0175	0.6
0.4	0.12733	0.12071	0.0980	—	0.6
	0.12733	0.12453	0.0565	0.0587	0.5
0.6	0.12019	0.10745	0.1673	—	1.1
	0.12019	0.12070	0.0237	0.2034	0.3
0.8	0.11048	0.09899	0.1930	—	1.1
	0.11048	0.11233	0.0484	0.2049	0.1
1.0	0.09616	0.08527	0.2164	—	1.0
	0.09616	0.09653	0.0943	0.1729	0.1
1.5	0.05282	0.04364	0.2605	—	1.0
	0.05282	0.05508	0.1364	0.1758	0.3
318.15K					
0.2	0.10848	0.11350	0.0665	—	0.4

续表 4:

$I/\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$-\log \gamma_A^0(\text{exp})$	$-\log \gamma_A^0(\text{cal})$	$-\alpha_A$	$-\beta_A$	$S_f \times 10^2$
	0.10848	0.11189	0.0840	0.0246	0.4
0.4	0.13173	0.12577	0.0912	—	0.6
	0.13173	0.12928	0.0531	0.0538	0.4
0.6	0.12607	0.11281	0.1661	—	1.1
	0.12607	0.12622	0.0207	0.2060	0.3
0.8	0.11679	0.10528	0.1826	—	1.5
	0.11679	0.12182	0.0032	0.2541	0.7
1.0	0.10304	0.09180	0.2116	—	1.0
	0.10304	0.10355	0.0841	0.1805	0.1
1.5	0.06161	0.05290	0.2538	—	1.0
	0.06161	0.06429	0.1302	0.1750	0.4

## 参考文献:

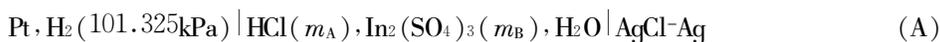
- [1] 杨家振, 张汝波, 薛红, 吕殿祯. 稀散金属化合物水溶液热力学研究[J]. 化学学报, 2001, 59(4): 520—527.
- [2] Hill GJ, Lves DJG. Reference Electrode [M]. New York: Academic press, 1961. 107.
- [3] Bates RG. Determination of pH[M]. New York: John Wiley Son Inc., 1964. 281.
- [4] 李以圭. 金属溶剂萃取热力学[M]. 北京: 清华大学出版社, 1988. 109.
- [5] 黄子卿. 电解质溶液理论[M]. 北京: 科学出版社, 1964. 50.
- [6] 张向宇. 应用化学手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 1980. 549.

## Studies on Thermodynamic properties of Scattered Metal Compounds

II: The System of  $\text{HCl-In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$ 

WANG Qin-ping, LU Dian-zhen, ZHANG Li, SUN Xue-li, YANG Jia-zhen  
(Department of Chemistry, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

**Abstract:** The thermodynamic properties of the  $\text{HCl-In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$  system was studied by emf measurement in the cells without liquid junction:



at constant total ionic strength  $I=0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.5\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  and  $y_B=0.00, 0.10, 0.20, 0.30, 0.50, 0.70$  at different temperatures from 278.15 to 318.15K. The activity coefficients of HCl  $\gamma_A$  in the solution have been determined from cell (A). The results show that the activity coefficients of HCl in  $\text{HCl-In}_2(\text{SO}_4)_3\text{-H}_2\text{O}$  solutions obeys the extended Harned Rule.

**Key words:** Activity coefficients; Harned's rule; EMF; Ionic strength; Indium sulfate